

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-215746

(43)Date of publication of application : 15.08.1995

(51)Int.Cl. C04B 24/02  
C04B 24/26  
C04B 24/32  
C08G 65/32  
C08L 67/06  
C08L 71/02  
// C04B103:30

(21)Application number : 06-201498 (71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 03.08.1994 (72)Inventor : HARA TADASHI  
KINOSHITA SEIGO  
HONDA SUSUMU

(30)Priority

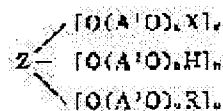
Priority number : 05339747 Priority date : 06.12.1993 Priority country : JP

## (54) ADDITIVE FOR CEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an additive having a high effect to prevent slump loss and high water reducing property with which the amt. of air can be controlled when the additive is added and kneaded with cement by compounding a polyoxyalkylene deriv. into a copolymer of a specified polyoxyalkylene deriv.

CONSTITUTION: This additive for cement contains an effective component obtd. by compounding 0.01-5 pts.wt. of polyoxyalkylene deriv. (B) expressed by formula II into 100 pts.wt. of copolymer (A) or its free acid type or basic copolymer of polyoxyalkylene deriv.(i) expressed by formula I and maleic acid anhydride (ii). In formula, Z is a residue of a compd. having 2 to 8 OH groups from which OH is removed, A1O, A2O, A3O are oxyalkylene groups having 2-18 carbon number, X is an unsatd. hydrocarbon group having 2-5 carbon number, R is a hydrocarbon group having 1-40 carbon number, (a), (b), (c) are integers 1 to 150, (m) is 1 or 2, (p) is 1 to 7,  $m+n+p=2$  to 8,  $n/(m+p) \leq 1/2$ , and  $am+dn+cp \geq 1$ , Y is a hydrocarbon having 2-22 carbon number, R1O, R2O are oxypropylene groups, (d), (f) are 0, 1 to 50, (e) is 1 to 20, and both of (d) and (f) are not 0.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3588782

[Date of registration] 27.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

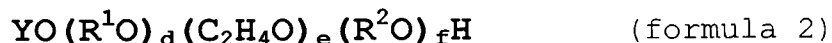
JP Hei-07-215746

Patent Applicant: NIPPON OILS & FATS CO., LTD.

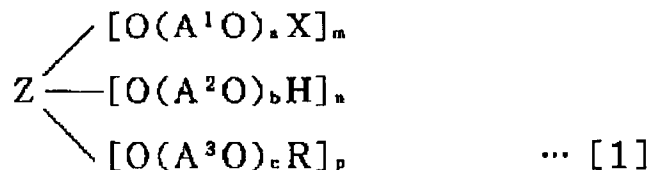
Title of the Invention: ADDITIVE FOR CEMENT

5 [Claims]

[Claim 1] An additive for cement containing an effective component obtained by adding (B) 0.01 to 5 parts by weight of a polyoxyalkylene derivative expressed by the formula (2):



10 in the formula, Y being a hydrocarbon group containing 8 to 22 carbon atoms;  $\text{R}^1\text{O}$  and  $\text{R}^2\text{O}$  each being an oxypropylene group or an oxybutylene group, and being the same or different from each other; d and f each being an integer of 1 to 50; e being an integer of 1 to 20, and d and f being not 0 simultaneously),  
15 into (A) 100 parts by weight of a copolymer or a free acid or basic copolymer of: a polyoxyalkylene derivative expressed by the formula (1):



in the formula, Z being a residue of a compound having 2  
20 to 8 hydroxy groups;  $\text{A}^1\text{O}$ ,  $\text{A}^2\text{O}$ , and  $\text{A}^3\text{O}$  each being an oxyalkylene group containing 2 to 18 carbon atoms, and being the same or different from each other; X being an unsaturated hydrocarbon group or an unsaturated acyl group each having 2 to 5 carbon atoms; R being a hydrocarbon group containing 1 to 40 carbon  
25 atoms; a, b, and c each being 0 or an integer of 1 to 150; m being 1 or 2; p being an integer of 1 to 7; relationships of  $m+n+p=2$  to 8,  $n/(m+p) \leq 1/2$ , and  $am+bn+cp \geq 1$  being satisfied); with a maleic acid anhydride.

30 [Claim 2] The additive for cement according to Claim 1,  
wherein Y in the formula (2) of the (B) is a saturated or unsaturated hydrocarbon group containing 12 to 18 carbon atoms.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-215746

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 24/02				
24/26		H		
24/32		A		
C 0 8 G 65/32	N Q H			
C 0 8 L 67/06	M S J			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

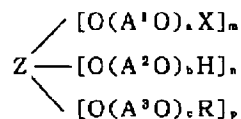
(21) 出願番号	特願平6-201498	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月3日	(72) 発明者	原 匡 千葉県市川市北方3-23-28
(31) 優先権主張番号	特願平5-339747	(72) 発明者	木下 誠吾 東京都足立区江北2-2-8-102
(32) 優先日	平5(1993)12月6日	(72) 発明者	本多 進 東京都大田区南雪谷4-7-9
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 内山 充

(54) 【発明の名称】 セメント用添加剤

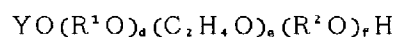
(57) 【要約】

【構成】 (A) (イ) 一般式

【化1】



(各記号は明細書に記載のとおりである) で表されるポリオキシアルキレン誘導体と (ロ) 無水マレイン酸との共重合体、その遊離酸型又は塩型共重合体 100 重量部に対し、(B) 一般式



(各記号は明細書に記載のとおりである) で表されるポリオキシアルキレン誘導体 0.01 ~ 5 重量部を配合したものを有効成分とするセメント用添加剤。

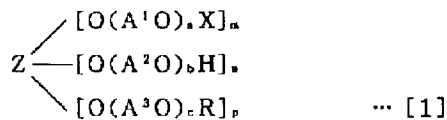
【効果】 高い減水性と高いスランブロス防止性を有するとともに、セメント混練り時に連行される空気量の調整が容易である。

1

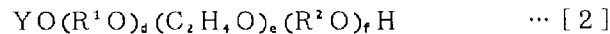
【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)(イ)一般式[1]

【化1】



(式中のZは2～8個の水酸基を有する化合物の水酸基を除いた残基、 $A^1O$ 、 $A^2O$ 及び $A^3O$ はそれぞれ炭素数2～18のオキシアルキレン基であり、それらはたが



(式中のYは炭素数8～22の炭化水素基、 $R^1O$ 及び $R^2O$ はそれぞれオキシプロピレン基又はオキシブチレン基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよく、d及びfはそれぞれ0又は1～50の整数、eは1～20の整数であるが、d及びfが共に0であることはない)で表されるポリオキシアルキレン誘導体0.01～5重量部を配合したものを有効成分とするセメント用添加剤。

【請求項2】(B)成分の一般式[2]において、Yが炭素数12～18の飽和又は不飽和の炭化水素基である請求項1記載のセメント用添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なセメント用添加剤、さらに詳しくは、高い減水性と高いスランブロス防止性を有するとともに、セメント混練時に連行される空気量の調整が容易なセメント用添加剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】コンクリートやモルタルなどのセメント配合物の添加剤として、ポリカルボン酸系、ナフタレンスルホン酸系、メラミンスルホン酸系、リグニンスルホン酸系などの減水剤が用いられている。近年コンクリートには高強度の要求が高まり、コンクリート組成物中の水の量を少なくする必要性が出てきた。上記添加剤はコンクリート組成物中の水の量を少なくする効果はあるものの、経時的に起こるコンクリート組成物の流動性の低下、いわゆるスランブロスを避けることはできないという欠点を有していた。そこでこの欠点を改善するために、優れたスランブロス防止効果を持ち、減水性が大きい共重合体(特開昭63-285140号公報)が開示されたが、このものは添加時に連行される空気量が多すぎる問題があった。一般にポリカルボン酸系減水剤では、セメント配合物に一定の流動性(コンクリートなどにおいてこれをスランブ値で示す)を与える量を添加した際、連行される空気により空気量が増えすぎるという問題がある。空気量が多すぎるとコンクリートの圧縮強度を低下させる原因となる。また、気泡の混入による成形品の外観上の品質低下を招く問題が生じる。そこで、

2

\*いに同一でも異なってもよく、Xは炭素数2～5の不飽和炭化水素基又は不飽和アシル基、Rは炭素数1～40の炭化水素基、a、b及びcはそれぞれ0又は1～150の整数、mは1又は2、pは1～7の整数であり、かつ $m+n+p=2\sim 8$ 、 $n/(m+p)\leq 1/2$ 及び $am+bn+cp\geq 1$ の関係を満たす。)で表されるポリオキシアルキレン誘導体と(ロ)無水マレイン酸との共重合体、その遊離酸型又は塩型共重合体100重量部に対し、(B)一般式[2]

… [2]

この問題を解決するために、ポリオキシアルキレンブロック共重合体の末端エステル化物が提案されたが(特開昭61-111950号公報)、このものでは、高いスランブロス防止性と連行される空気量の調整を同時に両立させることは困難であった。

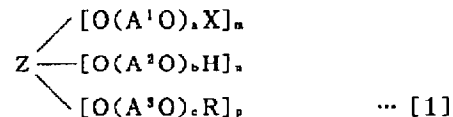
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、高い減水性と高いスランブロス防止性を有するとともに、セメント混練時に連行される空気量の調整が容易なセメント用添加剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

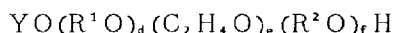
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有するセメント用添加剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の共重合体と消泡効果をもつ特定のポリオキシアルキレン誘導体とを、所定の割合で配合したものは、セメントへの使用時に優れたスランブロス防止効果を発揮し、かつ減水性が大きい上、連行する空気量の調整が可能であって、圧縮強度の高い成形品を与えることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A)(イ)一般式[1]

【化2】



(式中のZは2～8個の水酸基を有する化合物の水酸基を除いた残基、 $A^1O$ 、 $A^2O$ 及び $A^3O$ はそれぞれ炭素数2～18のオキシアルキレン基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよく、Xは炭素数2～5の不飽和炭化水素基又は不飽和アシル基、Rは炭素数1～40の炭化水素基、a、b及びcはそれぞれ0又は1～150の整数、mは1又は2、pは1～7の整数であり、かつ $m+n+p=2\sim 8$ 、 $n/(m+p)\leq 1/2$ 及び $am+bn+cp\geq 1$ の関係を満たす。)で表されるポリオキシアルキレン誘導体と(ロ)無水マレイン酸との共重合体、その遊離酸型又は塩型共重合体100重量部に対し、(B)一般式[2]

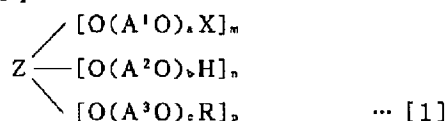
3



(式中のYは炭素数8～22の炭化水素基、 $R^1 O$ 及び $R^2 O$ はそれぞれオキシプロピレン基又はオキシブチレン基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよく、d及びfはそれぞれ0又は1～50の整数、eは1～20の整数であるが、d及びfが共に0であることはない)で表されるポリオキシアルキレン誘導体0.01～5重量部を配合したものを有効成分とするセメント用添加剤を提供するものである。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のセメント用添加剤における(A)成分の原料として用いられる(イ)成分のポリオキシアルキレン誘導体は、一般式[1]

【化3】



の構造を有するものである。上記一般式[1]において、Zは2～8個の水酸基を有する化合物の水酸基を除いた残基である。該2～8個の水酸基を有する化合物としては、例えばカテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、フロログルシンなどの多価フェノール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ドデシレングリコール、オクタデシレングリコール、ネオペンチルグリコール、スチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-ペンタントリオール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ソルバイド、ソルビトール-グリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトールなどの多価アルコール；キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュウクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレジトースなどの糖類；さらにそれらの部分エーテル化物や部分エステル化物などが挙げられる。

【0006】また、 $A^1 O$ 、 $A^2 O$ 及び $A^3 O$ はそれぞれ炭素数2～18のオキシアルキレン基であり、例えばオキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基、オキシスチレン基、オキシドデシレン基、オキシテトラデシレン基、オキシヘキサデシレン基、オキシオクタデシレン基などが挙げられるが、特に共重合反応性の良さから炭素数2～4のオキシアルキレン基が好ましい。該 $A^1 O$ 、 $A^2 O$ 及び $A^3 O$ はたがいに同一であってもよいし、異なってもよい。Xは炭素数2～5の不飽和炭化水素基又は不飽和アシル基であり、例えばビニル基、アリル基、メタリル

4

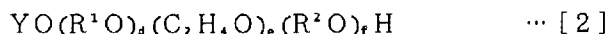
… [2]

基、4-ペンテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、アクリル基、メタクリル基など挙げられる。このXの炭素数は重合性に関係があり、炭素数が5より多くなると重合性が乏しくなるので、炭素数2～5が適当である。さらに、Rは炭素数1～40の炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、オクタデシル基、イソオクタデシル基、オレイル基、オクチルドデシル基、ドコシル基、デシルテトラデシル基、ベンジル基、クレジル基、ブチルフェニル基、ジブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基、ジオクチルフェニル基、ジノニルフェニル基、ナフチル基、スチレン化フェニル基などが挙げられる。

【0007】前記一般式[1]において、a、b及びcはそれぞれ0又は1～150の整数であり、150より大きいと粘度が高くなり製造が困難となる。mは1又は2で、mが1の場合は直線的な共重合体ができ、2より大きいと架橋した共重合体を形成しゲルが生成しやすくなる。また、pは1～7の整数であり、nは $m+n+p=2\sim8$ 及び $n/(m+p)\leq 1/2$ の関係を満たす整数であり、0、1又は2である。nが2より大きいと重合反応中に酸とのエステルが生成しやすく、生成したエステルの一部の中には共重合体同士で架橋した構造をとったものがあり、その結果ゲルが生成しやすくなる。さらに、 $am+bn+cp$ は1以上でなければならず、特に1～300が好ましい。 $am+bn+cp$ が300を超えると粘度が高くなり製造が困難となる。 $A^1 O$ 、 $A^2 O$ 及び $A^3 O$ で示されるオキシアルキレン基の炭素数と全体の付加モル数とRで示される炭化水素基との組合せにより、一般式[1]で表されるポリオキシアルキレン誘導体は親水性にも疎水性にもすることができる。添加剤として、親水性、疎水性どちらでも有効であるが、スランブロス防止効果に着目した場合、ある程度水に溶ける共重合体の方が効果が大きい。したがって、 $A^1 O$ 、 $A^2 O$ 及び $A^3 O$ がオキシエチレン基単独の場合や他のオキシアルキレン基との混合物でオキシエチレン基が25モル%以上の場合に親水性となり好適である。本発明においては、(A)成分として、前記(イ)成分のポリオキシアルキレン誘導体と(ロ)成分の無水マレイン酸との共重合体、その遊離酸型又は塩型共重合体が用いられる。ここで遊離酸型共重合体とは、共重合体中の無水マレイン酸単位が遊離のマレイン酸単位に置換されたものを意味し、また、塩型共重合体とは該マレイン酸単位が塩を形成したものを意味する。したがって、該遊離酸型

共重合体は、前記(イ)成分のポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸とを共重合させたのち、加水分解して製造してもよいし、該ポリオキシアルキレン誘導体とマレイン酸とを共重合させて製造してもよい。また、塩型共重合体は、前記のようにして得られた遊離酸型共重合体を塩にすることにより製造してもよいし、該ポリオキシアルキレン誘導体とマレイン酸塩とを共重合させて製造してもよい。

【0008】該塩型共重合体の塩としては、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩などのアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩やさらに、有機アミン塩がある。有機アミン塩としては、メチルアミン塩、エチルアミン塩、プロピルアミン塩、ヘキシルアミン塩、オクチルアミン塩、2-エチルヘキシルアミン塩、デシルアミン塩、ドデシルアミン塩、イソトリデシルアミン塩、テトラデシルアミン塩、ヘキサデシルアミン塩、イソヘキサデシルアミン塩、オクタデシルアミン塩、イソオクタデシルアミン塩、オクチルドデシルアミン塩、ドコシルアミン塩、デシルテトラデシルアミン塩、ジメチルアミン塩、トリメチルアミン塩などの脂肪族アミン；エチレンジアミン塩、テトラメチレンジアミン塩、ドデシルプロピレンジアミン塩、テトラデシルプロピレンジアミン塩、ジエチレントリアミン塩、トリエチレントトラミ



で表されるポリオキシアルキレン誘導体を用いられる。上記一般式[2]において、Yは炭素数8~22の炭化水素基であり、例えば2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、イソオクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、オレイル基、オクチルドデシル基、ペヘニル基、ベンジル基、クレジル基、ブチルフェニル基、ジブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基などの飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族基、置換芳香族基などが挙げられる。この炭化水素基の炭化水素数が8未満では界面吸着力が弱くなり、十分な消泡効果が得られないし、22を超えると疎水性が大きくなりすぎて消泡性が悪くなる。特に好ましい炭化水素基は炭素数が12~18の飽和又は不飽和のものである。また、 $R^1O$ 及び $R^2O$ はそれぞれオキシプロピレン基又はオキシブチレン基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよい。さらに、d及びfはそれぞれ0又は1~50の整数、eは1~20の整数であり、かつd及びfが共に0であることはない。この条件が満たされない場合、疎水性と親水性とのバランスが悪くなり、消泡性の劣るものとなる。例えばd及びfが50を超えると疎水性が大きくなりすぎ、またeが20を超えると親水性が大きくなりすぎ、いずれ

も塩、テトラエチレンペンタミン塩、ペンタエチレンヘキサミン塩などの脂肪族ポリアミン塩；モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、モノイソプロパノールアミン塩、ジイソプロパノールアミン塩、トリイソプロパノールアミン塩などのアルカノールアミン塩さらにこれらのアルキレンオキシド付加物の塩；シクロヘキシルアミン塩などの脂環式炭化水素アミン塩、アニリン塩などの芳香族のモノアミン塩などが挙げられる。これらのうち特にアルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアルカノールアミン塩が好ましい。

(A)成分の共重合体は、例えば(イ)一般式[1]で示されるポリオキシアルキレン誘導体と(ロ)無水マレイン酸又はマレイン酸又はマレイン酸塩とを過酸化水素開始剤あるいはアゾ系開始剤を用いて共重合させることにより容易に得ることができる。その際、スチレン、 $\alpha$ -オレフィン、酢酸ビニルなどの他の共重合可能な成分を混合して共重合させてもよい。また、(イ)一般式[1]で示されるポリオキシアルキレン誘導体と(ロ)の無水マレイン酸又はマレイン酸又はマレイン酸塩との比率はモル比で、通常1:0.5ないし1:2.0であるが、より好ましくは1:0.9ないし1:1.2である。

【0009】本発明のセメント用添加剤においては、(B)成分として一般式[2]

の場合も消泡性が低下する。

【0010】この(B)成分のポリオキシアルキレン誘導体の製造方法については特に制限はないが、例えば水酸基含有化合物にブチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加させたのち、エチレンオキシドを付加させ、その後ブチレンオキシドやプロピレンオキシドをブロック状に付加させることによって製造することができる。本発明のセメント用添加剤においては、前記(A)成分の共重合体100重量部に対し、(B)成分のポリオキシアルキレン誘導体を0.01~5重量部の割合で配合することが必要である。この量が0.01重量部未満では消泡効果が十分に発揮されないし、5重量部を超えても著しい消泡効果の向上がみられない。

本発明のセメント用添加剤は、通常セメントに対して0.01~3重量%、好ましくは0.04~1重量%の割合で添加される。この添加量が0.01重量%未満では本発明の効果であるスランプロス防止性及び減水性が改善されず、連行空気量を調整することができないし、3重量%を超えると本発明の効果は発揮されるが、凝結遅延など、作業性が悪くなるので好ましくない。本発明のセメント用添加剤は、その性能を損なわない範囲において、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、ポリアクリル酸ナトリウムなどのポリカルボン酸系化合物などの他の添加剤、あるいは防錆剤、凝結促進剤、凝結遅延剤など

を併用してもよい。

【0011】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1～16

第1表に示す(A)成分の共重合体と、第2表に示す(B)成分のポリオキシアルキレン誘導体とを、第3表に示す割合で混合し、セメント用添加剤を調製した。この添加剤を用いてコンクリートによる試験を実施した。配合組成、試験条件を次に示す。

配合組成

水 166 kg/m<sup>3</sup>

セメント 450 kg/m<sup>3</sup>

\*砂

681 kg/m<sup>3</sup>

碎石

1032 kg/m<sup>3</sup>

添加剤

第4表に示す種類と量

水/セメント比

36.9%

細骨材率

39.9%

上記の各成分を強制練りミキサーにとり、2分間練り混ぜたのち取り出し、スランプ及び空気量を測定した。その後、さらに可傾式ミキサーに移し、毎分2回転で混合し、30分後、60分後、90分後のスランプ値及び空気量を測定した。また凝結時間、圧縮強度についても測定を行い、これらの結果を第4表に示した。

【0012】

【表1】

第1表

(A)成分 共重合体名	ポリオキシアルキレン誘導体 (モル)	マレイン酸誘導体		重量平均分子量
		(モル)	種類 <sup>3)</sup>	
A	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{CH}_3$ (1.0)	1.0	MAN	18.000
B	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{33}\text{CH}_3$ (1.0)	1.0	MAN	20.000
C	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{110}\text{CH}_3$ (1.0)	1.0	MAN	30.000
D	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{15}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}]\text{C}_4\text{H}_9$ <sup>1)</sup> (1.0)	1.0	MAN	24.000
E	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{40}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{10}]\text{C}_4\text{H}_9$ <sup>1) 2)</sup> (1.0)	1.0	MAN	22.000
F	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{CH}_3$ (1.0)	1.0	MAN	23.000
G	$\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{CH}_3$ (1.0)	1.0	MA	14.000
H	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{11}\text{CH}_3$ (1.0)	1.0	MANa	13.000
I	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{CH}_3$ O(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>5</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>5</sub> H (1.0)	1.0	MAN	11.000
J	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{CH}_3$ (0.9) (0.1)	1.0 1.0	MAN	16.000
K	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2$ [CHO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>10</sub> H] <sub>2</sub> [CHO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub> (1.0)	1.0	MAA	15.000
L	$\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{CH}_3$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub> (0.5) (0.5)	1.0 1.0	MAN	16.000

【0013】【注】

1) { } 内はランダム状付加体であることを示す。

2) C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Oはオキシブチレン基を示す。

3) マレイン酸誘導体

MAN: 無水マレイン酸

※MA: マレイン酸

MANa: マレイン酸ナトリウム

MAA: マレイン酸アンモニウム

40 【0014】

※ 【表2】

第2表

化合物名	(B)成分ポリオキシアルキレン誘導体
M	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{42}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{H}$
P	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{20}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$
Q	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{12}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{12}\text{H}$
S	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{15}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{14}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{15}\text{H}$
T	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{33}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}\text{H}$
U	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{15}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{15}\text{H}$



【0015】

\* \* 【表3】

第3表

	(A)成分	(B)成分	(A)成分に対する(B)成分の添加量 (wt%)
実施例1	A	M	0.1
実施例2	B	P	0.3
実施例3	C	Q	0.05
実施例4	C	S	0.5
実施例5	C	S	1.0
実施例6	C	S	2.0
実施例7	C	T	0.1
実施例8	D	Q	0.08
実施例9	E	T	0.1
実施例10	F	U	0.01
実施例11	G	M	0.1
実施例12	H	M	0.1
実施例13	I	Q	0.01
実施例14	J	U	1.0
実施例15	K	U	0.5
実施例16	L	U	0.2

【0016】比較例1～5

次に示す化合物を比較例として、実施例1～16と同様の試験を行った。その結果を第4表に示す。

比較例1 第1表に示す共重合体B

比較例2 第1表に示す共重合体C

比較例3 第1表に示す共重合体D

※比較例4 第1表に示す共重合体Cに第2表に示すSを6重量%加えたもの

比較例5 ポリアクリル酸系のものに消泡剤を加えたもの

【0017】

※ 【表4】

第4表-1

		添加量 (対セメントwt%)	スランプ (cm)				空気量 (%)			
			混練直後	30分後	60分後	90分後	混練直後	30分後	60分後	90分後
実施例	1	0.22	18.0	17.0	16.5	16.0	3.0	3.2	3.2	3.2
	2	0.24	18.5	18.0	18.0	17.0	3.0	2.9	2.9	3.0
	3	0.28	17.5	18.5	19.5	18.5	3.9	3.7	3.7	3.6
	4	0.32	18.0	19.0	20.0	19.0	3.0	2.9	2.8	2.9
	5	0.31	18.0	20.0	20.5	19.5	2.5	2.7	2.6	2.6
	6	0.33	18.5	19.0	19.5	19.0	2.1	2.2	2.3	2.2
	7	0.33	18.5	19.0	19.5	19.0	3.4	3.2	3.2	3.3
	8	0.36	18.5	18.0	17.5	16.0	3.6	3.5	3.4	3.2
	9	0.34	18.0	18.0	17.5	16.5	3.0	3.2	3.3	3.3
	10	0.28	17.5	17.5	17.0	16.5	4.7	4.8	4.6	4.7
	11	0.23	18.0	17.5	16.5	15.5	3.1	3.3	3.2	3.1
	12	0.26	18.0	17.5	16.0	15.5	3.2	3.1	3.2	3.0
	13	0.34	17.5	15.5	13.5	13.0	4.8	4.7	4.6	4.8
	14	0.33	18.5	16.5	15.0	13.5	2.7	2.7	2.6	2.6
	15	0.29	18.0	18.0	17.5	17.0	2.9	2.8	2.9	2.9
	16	0.23	18.0	17.5	17.0	16.5	3.0	3.1	3.0	3.0
比較例	1	0.24	18.0	17.5	17.5	16.5	6.7	6.5	6.4	6.2
	2	0.28	18.0	19.5	20.0	19.0	6.4	6.1	6.3	6.2
	3	0.36	18.5	18.0	17.0	16.5	6.2	6.0	5.8	5.7
	4	0.33	18.5	18.5	19.5	18.5	2.0	2.2	2.3	2.2

【0018】

50 【表5】

第4表-2

		凝結時間 (時間一分)		圧縮強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		
		始発	終結	3日	7日	28日
実施例	1	7-00	8-45	463	628	779
	2	6-10	8-00	469	643	800
	3	5-30	7-20	459	638	780
	4	5-30	7-20	470	645	788
	5	5-25	7-15	475	648	790
	6	5-25	7-20	451	619	767
	7	5-30	7-25	466	640	772
	8	6-15	8-05	459	628	769
	9	5-55	7-40	455	620	763
	10	6-00	7-45	450	615	758
	11	7-05	8-50	471	636	771
	12	7-25	9-10	443	602	715
	13	9-30	11-20	431	597	710
	14	7-10	9-00	440	609	731
	15	5-45	7-30	463	630	770
	16	6-35	8-25	462	625	785
比較例	1	6-15	8-00	435	599	732
	2	5-30	7-25	428	599	732
	3	6-25	7-15	426	582	722
	4	5-25	7-25	447	622	736

【0019】以上の結果から、実施例2～8と比較例1～3の比較により、本発明の添加剤を加えたものは、空気量が少なくなっており、また圧縮強度が大きくなっている。したがって、本発明品は空気量を少なく最適に調整することができ、かつ、従来のポリカルボン系の共重合体のもつ高いスランブロス防止効果及び高い減水性を維持できる優れた添加剤であることが分かる。また消泡効果のあるポリオキシアルキレン誘導体の量を共重合体に対し5重量%より多く添加した比較例4と本発明の実施例5を比較すると、すべての試験項目について同程度の値であるが、著しい消泡効果は得られていないことが\*

\*分かる。さらに、本発明品は比較例5で使用了ポリアクリル酸系の共重合体よりもスランブロス防止を長く維持できることが分かる。

【0020】

【発明の効果】本発明のセメント用添加剤は特定のポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体、その遊離酸型又は塩型共重合体と特定の消泡効果をもつポリオキシアルキレン誘導体とを有効成分として配合したものであって、セメントに添加し混練りしたとき、空気量の調整が容易で、かつ高いスランブロス防止効果及び高い減水性を有している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

C 0 8 L 71/02

// C 0 4 B 103:20

識別記号

L Q E

片内整理番号

F I

技術表示箇所